

УМС ИЯФ и НГУ

А.В. Петрожицкий^{1,2,3}, Е.В. Пархомчук^{1,3,4}, М.М. Игнатов^{1,3}, Д.В. Кулешов^{1,3}, Л.А. Кутнякова³, В.В. Пархомчук^{1,2}, Е.С. Константинов²

¹Новосибирский государственный университет, ЦКП «УМС НГУ-ННЦ», Новосибирск, Россия, 630090

² ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090

³ ФГБУН Институт археологии и этнографии СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090

⁴ ФГБУН Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090



Siberian Branch of Russian Academy of Science

**Budker
Institute
of Nuclear
Physics**

Новосибирск 2023



Содержание

1. Введение: УМС в мире.
2. Совместная лаборатория ЦКП «Ускорительная масс-спектрометрия НГУ-ИНЦ» (AMS Golden Valley)
3. Характеристики УНУ УМС ИЯФ
4. Характеристики MICADAS
5. Сравнение УМС ИЯФ и MICADAS на примере Glasgow International Radiocarbon Intercomparison
6. Заключение.



Введение: Ускорительная масс спектрометрия

- Космогенные долгоживущие изотопы: ^{10}Be , ^{14}C (наиболее востребованный), ^{26}Al , ^{41}Ca , ^{129}I и др.
- Образуются преимущественно в атмосфере под действием солнечной радиации.
- Источники образования в земной коре малы или совсем отсутствуют.
- Со временем концентрация радиоизотопов падает. По остаточной концентрации можно определить радиационный возраст.

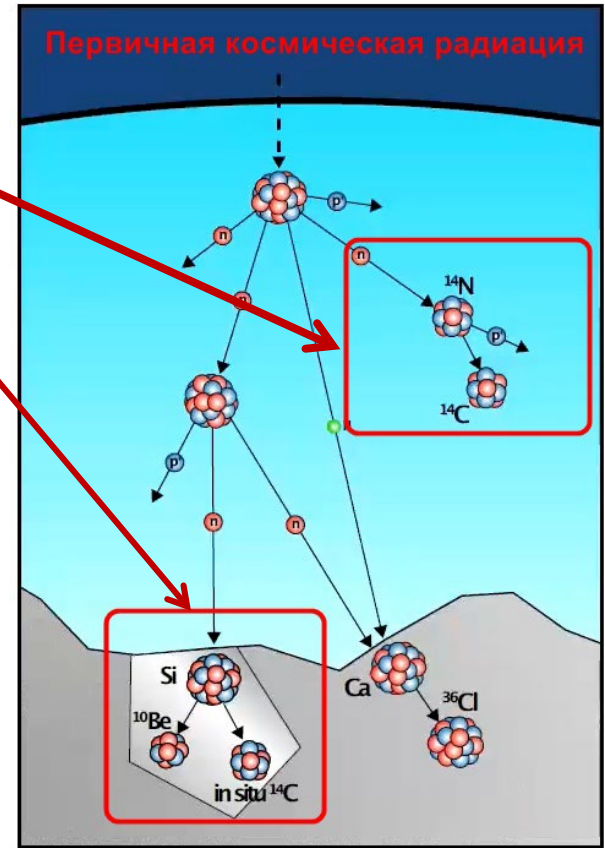
The New York Times

NEW YORK, THURSDAY, JUNE 9, 1977 1977

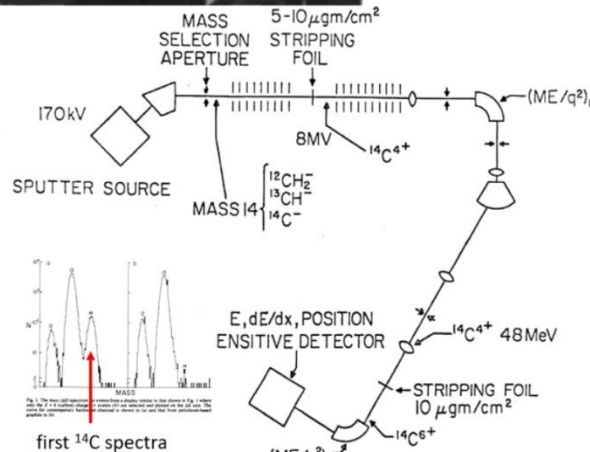
A New Method of Carbon-14 Dating Expected to Double Science's Range



AMS-Heros
 A.E. Litherland
 K.H. Purser
 H.E. Gove
 R.P. Beukens
 R.P. Clover
 W.E. Sondheim
 R.B. Liebert
 C.L. Bennet



The Rochester MP Tandem accelerator



Nobel Prize in Chemistry 1960



Willard F. Libby

^{14}C T1/2 = 5568 лет (the Libby standard)

Принцип радиоуглеродной ускорительной масс спектрометрии - поштучный подсчет атомов ^{14}C в образце

Суть ^{14}C УМС это фильтрация фона двух основных типов:

1. Для ^{14}C основной паразитный стабильный элемент это ^{14}N . Разница масс очень мала, чтоб разделить их в магнитном спектрометре. Но N не образует атомарных отрицательных ионов. Поэтому используются источники отрицательных ионов.
2. Молекулярные ионы $^{12}\text{CH}_2$, ^{13}CH . Разрушение молекул происходит в столкновениях с атомами перезарядной мишени. Для этого используется тандемный электростатический ускоритель.

Процедура УМС-анализа



Химическая
обработка

Выделенное
вещество
 $C_xH_yN_zS_mO_n$

Сжигание

CO_2
 N_2, NO_x
S-газы
 H_2O

Очистка
 CO_2

CO_2

Получение
твёрдого катода
(графитизация)

C
Графит

УМС
анализ

F14C

1. Криогенная ректификация
2. CHNS - метод (AGE-3)
3. Абсорбционно-каталитический метод (AMS Golden Valley)

Измерение отношения $^{14}C/^{12}C$ относительно стандартных образцов с вычетом фона. Получаем F14C. Из F14C получаем радиоуглеродный возраст. По калибровочной шкале IntCal20 переводим его в календарный возраст

Требуемая масса образцов для анализа содержания ^{14}C методом УМС и радиометрии

Датируемый материал	М образца для УМС с твердым катодом, мг (1-2 мг С)	Радиометрия масса С, г (1 г С)
Кость	2-10	>200
Уголь	10-50	>20
Древесина	20-50	>50
Почвенные, озерные осадки	2-10	>200
Торф	1-2	50-100
Фитолиты	300	Не датируется
Растительные остатки, семена	10-20	>20
Пыльца	20	Не датируется
Нагар на керамике	15-50	Не датируется
Карбонаты раковин	20-50	>50
Текстиль	50-100	Не датируется
Экскременты	50-100	>20
Волосы	20-50	>20

УМС метод с твердым катодом требует в 1000 раз меньше углерода в образце по сравнению радиометрией. В этом его основное преимущество для потребителей.

Экзотические методы измерения ^{14}C : PIMS (Positive Ion Mass Spectrometry) и SCAR (Saturated-absorption CAvity Ring-down) требуют от 5 мг С и сравнимы по точности с УМС с газовым катодом.

Пример: процедура химической обработки костного материала

№	Цель	Процедура
1	Механическая обработка	Промывка, сушка, измельчение, просев
2	Очищение: вымывание жиров и органики	CH_2Cl_2
3	Деминерализация: растворение карбонатов	HCl + промывка
4	Очистка от гуминовых кислот	NaOH , смена растворов, промывка, HCl , промывка
5	Гидролиз коллагена	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (pH = 3)
6	Очистка от твердых остатков	Центрифугирование
7	Получение сухого коллагена	Сушка (лиофильная)
8	<i>Более точная датировка</i>	<i>Ультрафильтрация коллагена, выделение гидроксипролина (АК млекопитающих) и т.д.</i>

Химическая пробоподготовка образцов является наиболее трудоемкой частью во всей процедуре ^{14}C анализа.

Ускорительные масс спектрометры в мире на 2022г

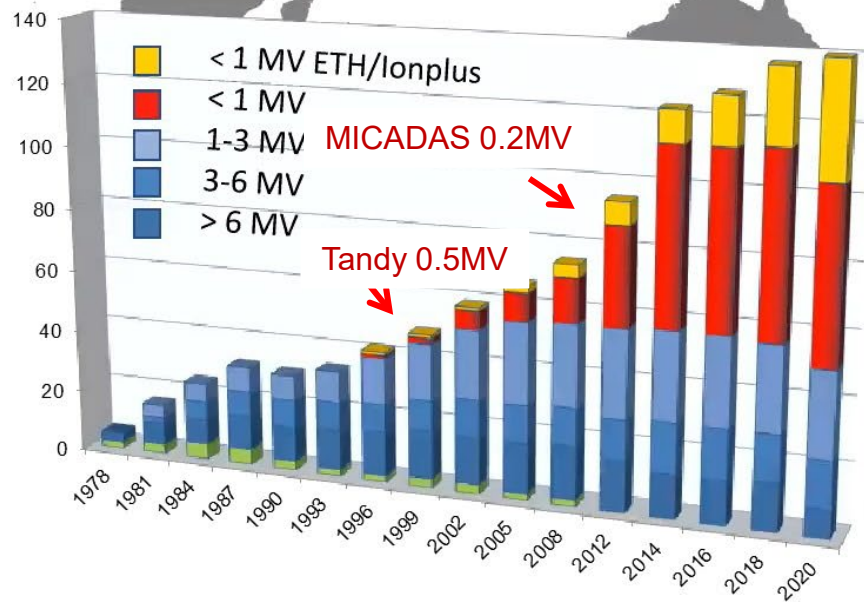


AMS Golden Valley
до ближайшего УМС центра > 3500 km



Всего 140 AMS в мире:

- Традиционные УМС (3+ и выше) (50)
- УМС по технологии ETH (1+ /2+) (55)
- УМС, построенные ETHZ или IonPlus (35)



ЦКП «Ускорительная масс-спектрометрия НГУ-ННЦ»

Создан 29 мая 2020 года на основе соглашения между 4 организациями Новосибирского научного центра:

- ИЯФ СО РАН
- НГУ
- ИАЭТ СО РАН
- ИК СО РАН



Лаборатория **ЦКП УМС НГУ-ННЦ** зарегистрирована в журнале Radiocarbon как **AMS Golden Valley**. Лаборатории присвоен международный индекс **GV-**

<https://radiocarbon.webhost.uits.arizona.edu/node/11>

GV Ekaterina V. Parkhomchuk
AMS Golden Valley, Novosibirsk State University
Budker Institute of Nuclear Physics of SB RAS
Pirogova 2, Novosibirsk 630090, Russia
Tel: +73833304982; email: ekaterina@catalysis.ru



УНУ УМС ИЯФ – Уникальная научная установка

Ускорительный масс спектрометр ИЯФ СОРАН

- Создан в ИЯФ СОРАН, лаб 5-2.
- Переезд в здание ЦКП Геохронологии Кайнозоя, ул. Кутателадзе 7/3 - апрель 2008
- Начало измерения образцов пользователей – 2011 г.
- До 2019 года был единственным УМС в России.
- В настоящий момент УМС производит рутинные измерения образцов пользователей.

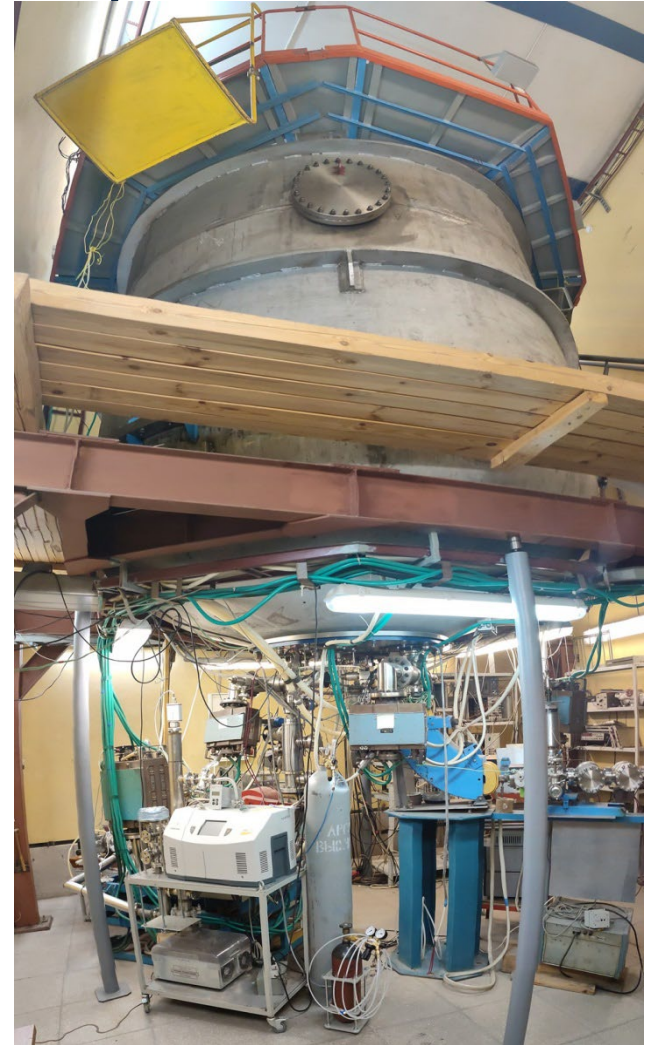
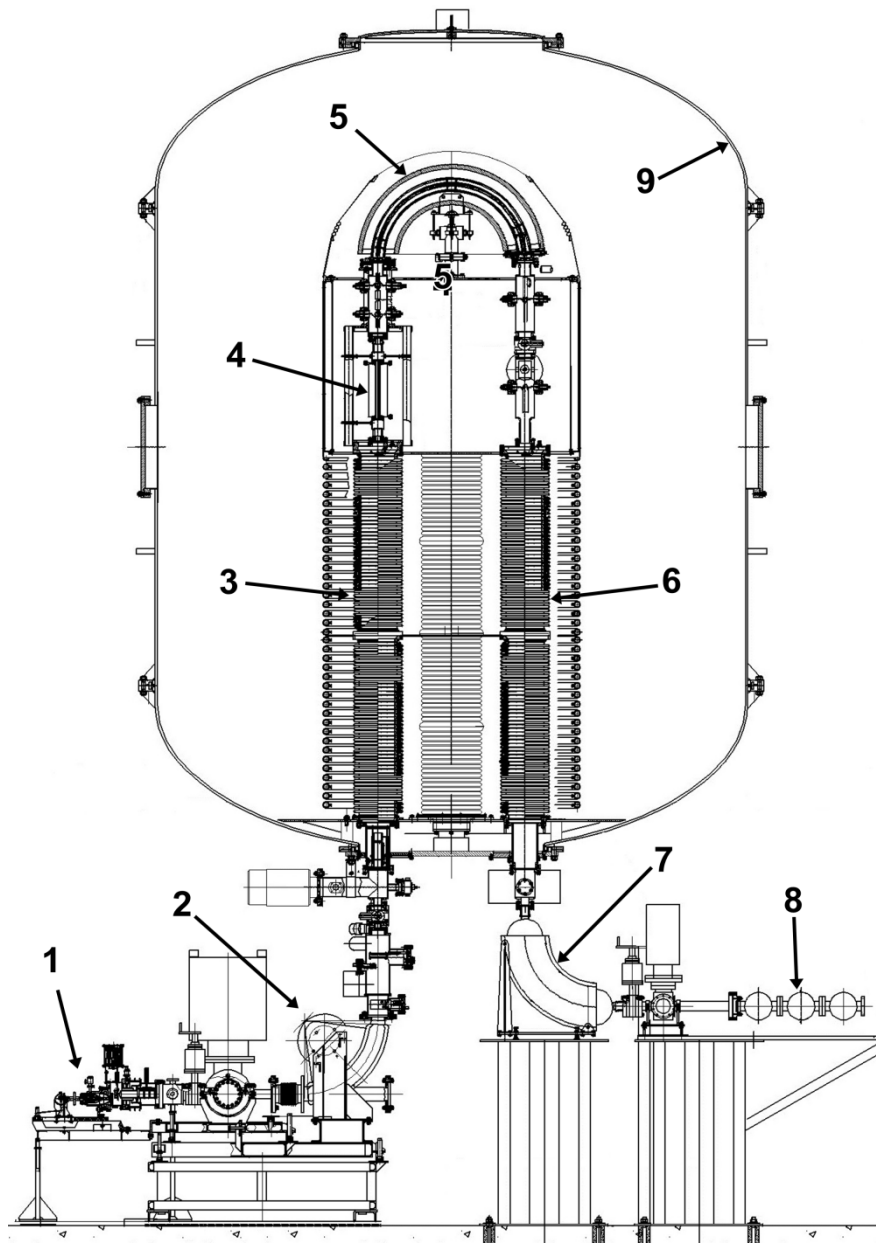
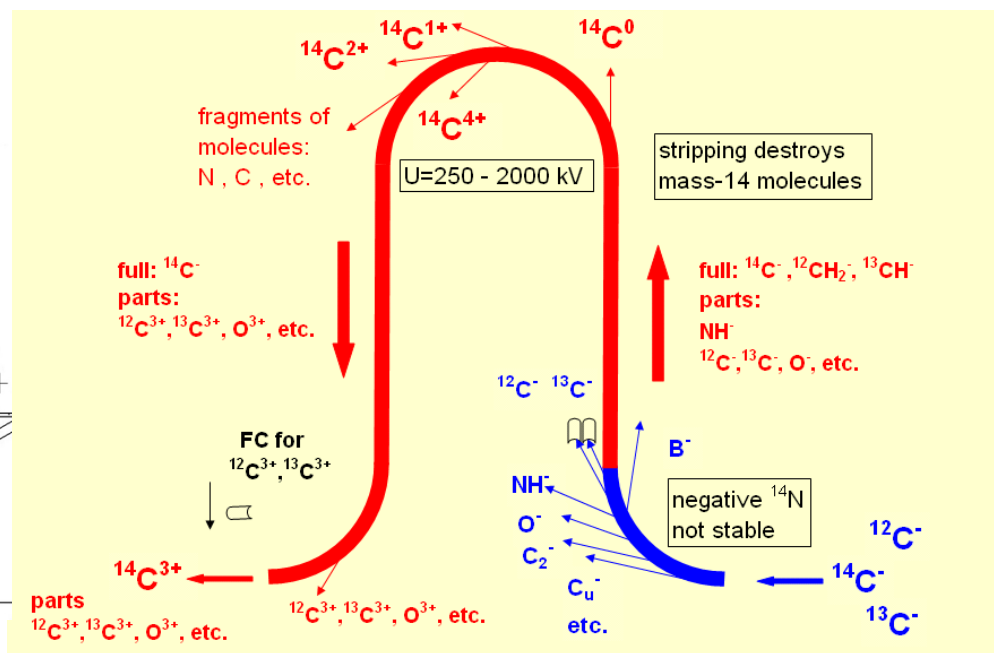


Схема УНУ УМС ИЯФ



- 1 – источник отрицательных ионов углерода.
- 2 – первый магнитный спектрометр,
- 3 – первая ускорительная трубка,
- 4 – перезарядная Mg мишень,
- 5- 180° электростатический поворот,
- 6 – вторая ускорительная трубка,
- 7 – второй магнитный спектрометр,
- 8 – времяпролетный детектор ионов,
- 9 – электроизоляционный бак ускорителя.

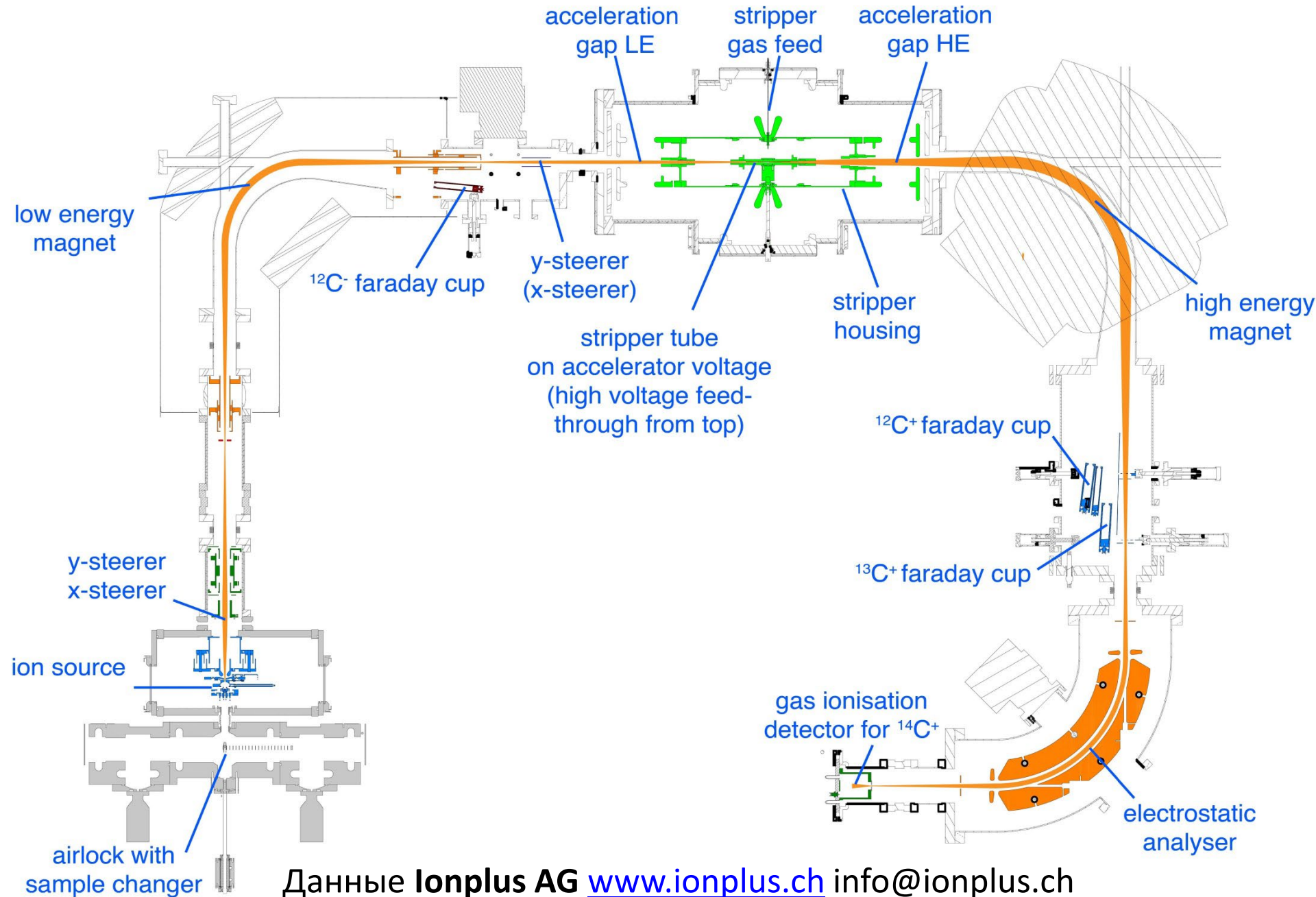


MICADAS -Mini CARbon DAting System

- MICADAS - самый компактный коммерчески доступный ^{14}C -AMS в мире.
- Производство MICADAS ведется с 2016 года в IonPlus AG, Швейцария.
- На 2022 г построено 38 машин.
- MICADAS #28 и система графитизации AGE-3 установлены в НГУ в дек. 2019.
- MICADAS и AGE-3 начало полноценной эксплуатации - фев. 2022



Схема MICADAS



Сравнение параметров двух AMS

#	Параметры	УНУ УМС ИЯФ	MICADAS
1	Измеряемый изотоп	Сейчас ^{14}C . В перспективе ^{10}Be , ^{26}Al , ^{129}I .	Только ^{14}C
2	Напряжение высоковольтного терминала	1 МВ	0,2 МВ
3	Электрическая изоляция терминала	$\text{N}_2+5\%\text{SF}_6$ (1,6 абс Атм)	Вакуум (10^{-8} мбар)
4	Источник высокого напряжения терминала	Каскадный умножитель с последовательной емкостной связью на конденсаторах К15-10 (Бозонах) в баке ускорителя.	Внешний коммерческий высоковольтный источник питания. Залит силиконовым компаундом.
5	Зарядовое состояние после перезарядки	+3	+1
6	Материал перезарядной мишени	Mg, пар	He, газ
7	Метод разрушения молекул ^{13}CH , $^{12}\text{CH}_2$	Кулоновское расталкивание в зарядовом состоянии +3.	В многократных столкновениях в толстой He мишени.
8	Степень подавления молекул ^{13}CH , $^{12}\text{CH}_2$	Абсолютное.	Подавление 10^6 отн. совр. уровня ^{14}C
9	Коэффициент прохождения пучка	20% (22%-перезарядка, 90% геом.)	47% (52%-перезарядка, 90% геом.)
10	Магнитные спектрометры	Электромагнит	На постоянных магнитах
11	Cs распылительный источник отрицательных ионов C-	Только для твердых катодов	Гибридный, для твердых и газовых катодов
12	Количество мест в загрузке, метод смены загрузки образцов.	23 катода, частичная разборка ионного источника	40 катодов, шлюзовая камера
13	Типичный ток ^{12}C - LE ионного источника в измерениях	10-15 мкА	50-70 мкА

Измерено образцов в 2022 г на УМС и Micadas

1 барабан УМС состоит из: 2 x 7 sample, 2 x blank, 4 x ANU (стандарт)

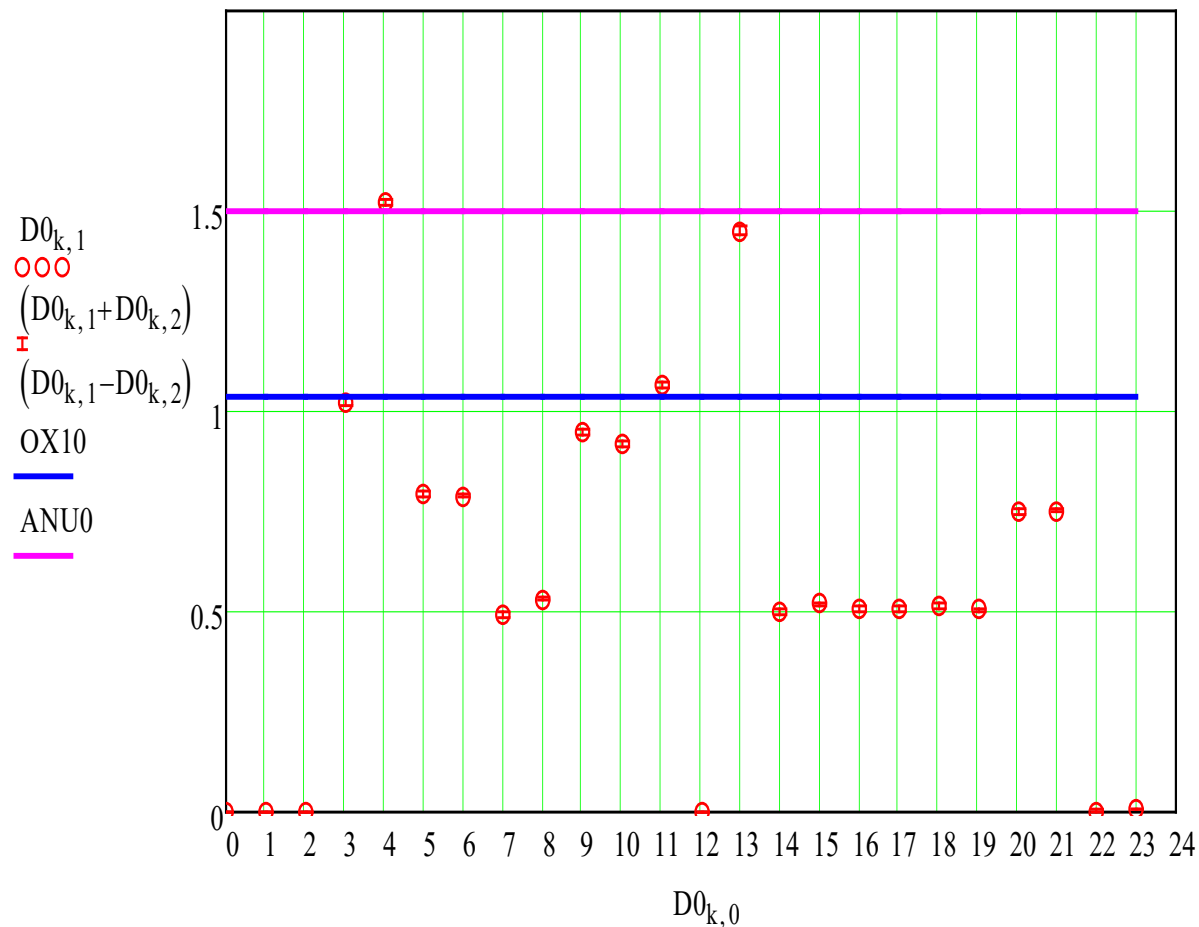
- До 2021 года измерялось примерно 1000 sample/год
- На УМС в 2021 г измерено 27 барабанов, или $27 \cdot 7 = 189$ sample.
- На УМС в 2022 г измерено 12 барабанов, или $12 \cdot 7 = 84$ sample.
- На УМС в 2023 г измерено 0 барабанов, или 0 sample.

Micadas начал полноценно работать в фев 2022 г.

1 барабан Micadas состоит из: 2 x 14 sample, 3 x blank, 4 x ANU (стандарт)

- На Micadas за 2022 г измерено 35 барабанов, или $35 \cdot 14 = 490$ sample.

Типичное измерение барабана на УМС



Дата и место отбора образца: июль 2011 г., Красноярский край, Кежемский р-н, стоянка Хедугин ручей, раскоп № 2, жилищный котлован № 5, заполнение (северо-западный и северо-восточный сектора), гл. отбора 45-55 см (от поверхности)

Аварии УМС в 2022 г

Мелкие аварии:

- Множественные аварии систем питания УМС
- Постоянные проблемы с ионным источником УМС

Крупные Аварии:

- Закупоривание Mg мишени (12.07.2022) и последующая замена мишени
- Пожар каскадного умножителя 1МВ (08.11.2022)



Аварии Micadas

- До фев 2022 г все проблемы в основном были связаны с не стабильным электропитанием гл. корпуса НГУ.

17.12.2019 Вакуумная течь в оптоводе ионного источника Micadas

24.12.2019 КЗ в электрощите к 105 НГУ

29.01.2021 Течь в изоляторе линзы ионного источника

31.01.2021 Лопнуло окно детектора

02.02.2021 Протекание цельно металлического крана детектора

30.03.2021 Заклинивание манипулятора мишеней MICADAS. Подмазка MoS₂.

Множественные мелкие перебои электропитания приводили к срыву измерений.

26.05.2021 Авария электропитания НГУ. Прорыв атмосферы в ускоритель и выдавливание окна детектора.

- После этой аварии было решено делать систему бесперебойного питания с ДГУ и ИБП. В фев 2022 система была запущена и Micadas начал полноценную работу.

Мелкие аварии Micadas:

Множественные программные ошибки Auto sampler Error

Малые интервалы между чистками ионного источника Micadas. Металлический Cs очень капризный.

13 .07.2022 Перегрев катодного узла после не включения компрессора после обслуживания

14.11.2022 Заклинил автосамплер ионного источника

03.02.2023 Зашкал ионизатора на номинальном нагреве. Сгорел канал ЦАП ADAM-4024

Крупные Аварии Micadas:

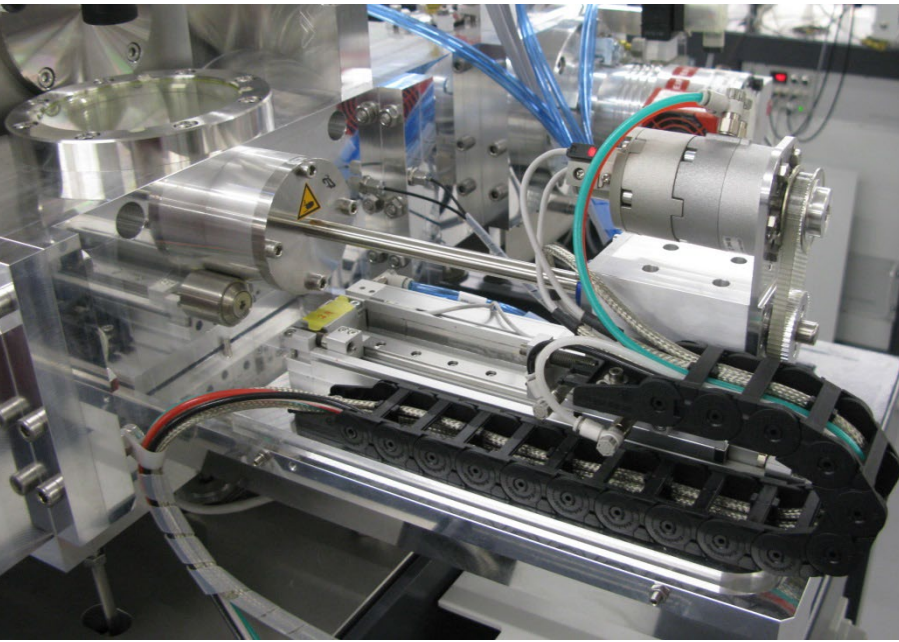
22.06.2022 Закоротка изолятора вакуумной камеры LE Magnet. Прогрев вак камеры на воздухе.

05.07.2022 Пробой кабеля 200кВ у высоковольтного источника. Залив Карбогала C8F8 во ввод 200 кВ.

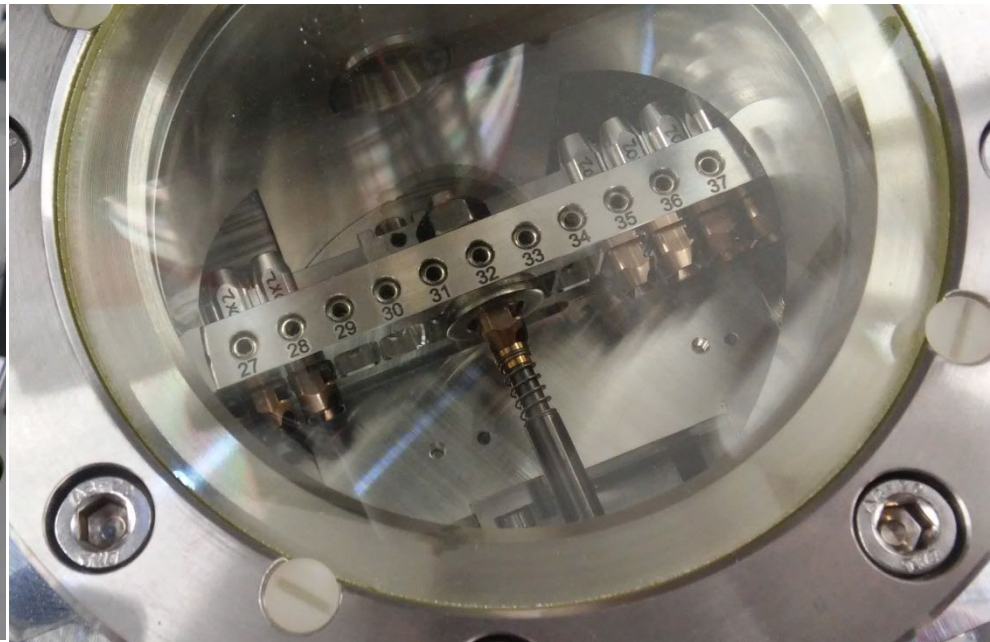
03 .08.2022 Строители порвали кабель питания Гл кор НГУ 1 раз. ИБП и ДГУ отработали.

12.08.2022 Строители порвали кабель питания Гл кор НГУ 2 раз и сожгли ИБП Micadas.

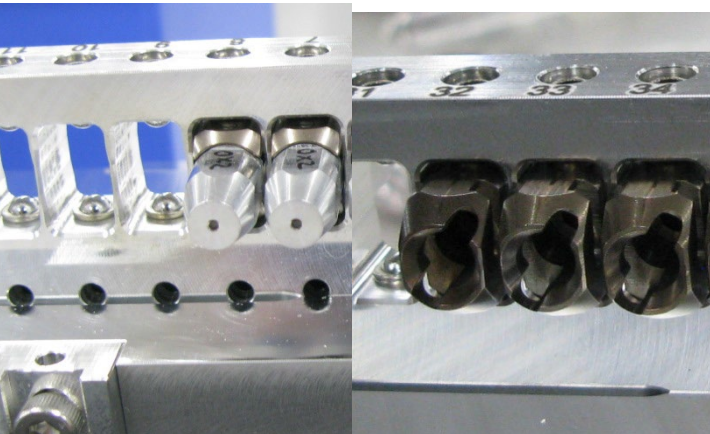
Заклинивание Манипулятора мишеней MICADAS



Внешний вид манипулятора

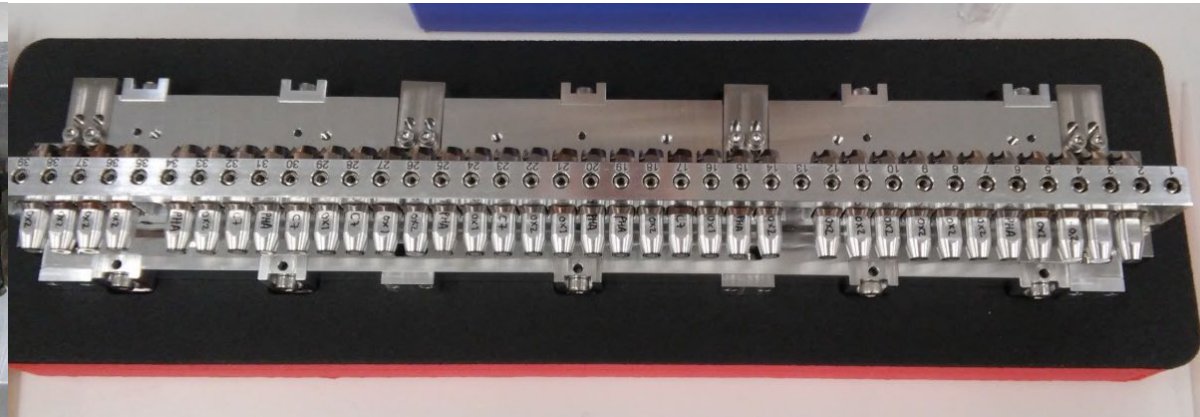


Процесс захвата



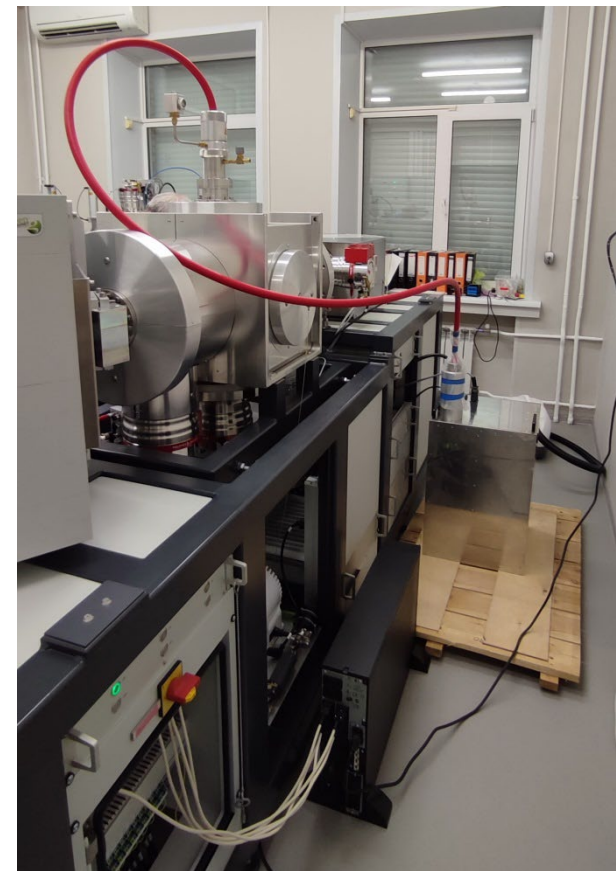
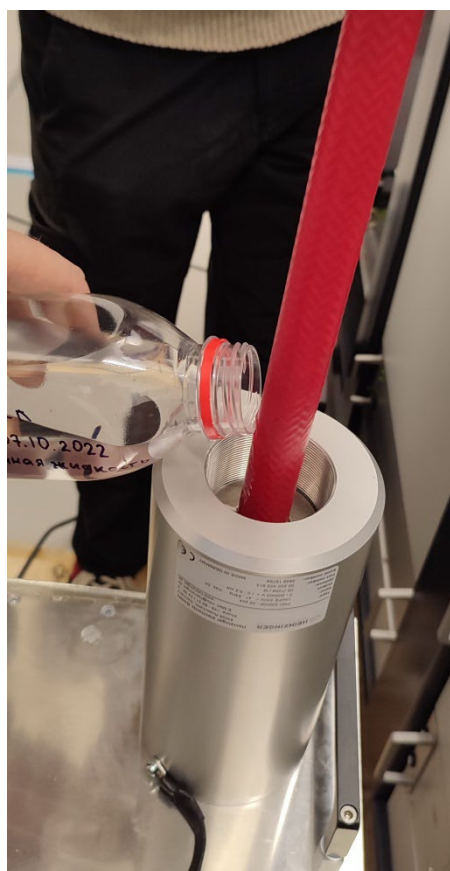
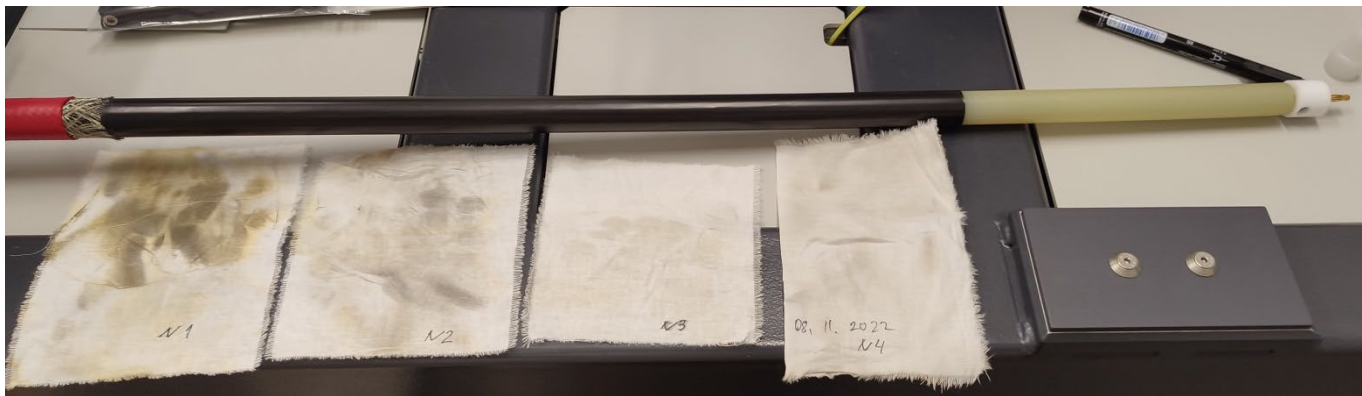
Катод

Сателлит



Магазин образцов, 40 позиций

Заливаем Карбогал (C8F8) во ввод 200 кВ Accelerator HV MICADAS



The Glasgow International Radiocarbon Inter-comparison (GIRI)

Международное кросс-тестирование - «сертификация»

В ноябре 2021 года в ЦКП прибыли 17 образцов.

В AMS Golden Valley проведен полный цикл УМС анализа этих 17 образцов.

В апреле 2022 года результаты 3-х линейно-независимых экспериментов направлены в Глазго:

1. AGE-3 + MICADAS
2. Абсорбционно-каталитический стенд + MICADAS
3. AGE-3 + УНУ УМС ИЯФ СО РАН

Образцы кросс теста GIRI

№	Образец	Описание	Свойство, требуемое к дополнительному анализу
Серия 1 (заранее известный возраст)			
1	A	Размолотое ячменное зерно	$\delta^{13}\text{C}$
2	B	Гуминовая кислота (хим. обр. не нужна)	$\delta^{13}\text{C}$
3	C	Размолотое ячменное зерно	$\delta^{13}\text{C}$
4	D	Гуминовая кислота (хим. обр. не нужна)	$\delta^{13}\text{C}$
5	E	Древесина (Дуб)	$\delta^{13}\text{C}$
6	F	Размолотое ячменное зерно	$\delta^{13}\text{C}$
7	G	Древесина (Лиственница)	$\delta^{13}\text{C}$
8	H	Древесина; отдельное годичное кольцо	$\delta^{13}\text{C}$
9	I	Древесина агатиса новозеландского	$\delta^{13}\text{C}$,
10	J	Древесина агатиса новозеландского	$\delta^{13}\text{C}$,
11	K	Китовая кость	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N отношение
12	L	Древесина, отдельное годичное кольцо	$\delta^{13}\text{C}$
13	M	Целлюлоза (хим. обр. не нужна)	$\delta^{13}\text{C}$
14	N	Древесина (агатиса новозеландского)	$\delta^{13}\text{C}$
15	Q	Древесина, отдельное годичное кольцо	$\delta^{13}\text{C}$
Серия 2 (не известный возраст)			
16	O	Гуминовая кислота (хим. обр. не нужна)	$\delta^{13}\text{C}$
17	P	Древесина (Дуб)	$\delta^{13}\text{C}$

Результаты кросс теста GIRI

The Glasgow International Radiocarbon Intercomparison

Серия 1

№	Sample	Описание	$\delta^{13}\text{C} \pm 1\sigma$	F14C (backgnd. corr.) $\pm 1\sigma$ error		
				AGE-3 + MICADAS	AGE-3 + BINP AMS	GIRI consensus
1	A	Размолотое ячменное зерно	-26 ± 0.1	1.164 ± 0.004	1.174 ± 0.007	1.1652±0.0044
				1.163 ± 0.004	1.193 ± 0.007	
2	B	Гуминовая кислота (хим. обр. не нужна)	-29.7 ± 0.1	0.229 ± 0.001	0.221 ± 0.003	0.2298±0.0013
				0.229 ± 0.001	0.212 ± 0.003	
3	C	Размолотое ячменное зерно	-28 ± 0.1	1.007 ± 0.004	1.075 ± 0.007	1.0225±0.0036
				-	1.017 ± 0.007	
4	D	Гуминовая кислота (хим. обр. не нужна)	-28.5 ± 0.1	0.623 ± 0.002	0.617 ± 0.005	0.6217±0.0030
				0.623 ± 0.002	0.588 ± 0.005	
5	E	Древесина (Дуб)	-26 ± 0.1	0.957 ± 0.004	0.92 ± 0.006	0.9538±0.0027
				0.956 ± 0.003	0.99 ± 0.007	
6	F	Размолотое ячменное зерно	-26.6 ± 0.1	1.018 ± 0.004	0.994 ± 0.007	1.0156±0.0032
				1.016 ± 0.004	1.064 ± 0.007	
7	G	Древесина (Лиственница)	-23.4 ± 0.1	0.567 ± 0.002	0.555 ± 0.005	0.5693±0.0026
				0.571 ± 0.002	0.583 ± 0.006	
8	J	Древесина агатиса новозеландского	-21.7 ± 0.1	0.009 ± 0.001	0.0088 ± 0.0008	0.00814±0.0007
				0.009 ± 0.001	0.009 ± 0.0009	
				0.008 ± 0.001	-	

Результаты кросс теста GIRI (продолжение)

The Glasgow International Radiocarbon Intercomparison

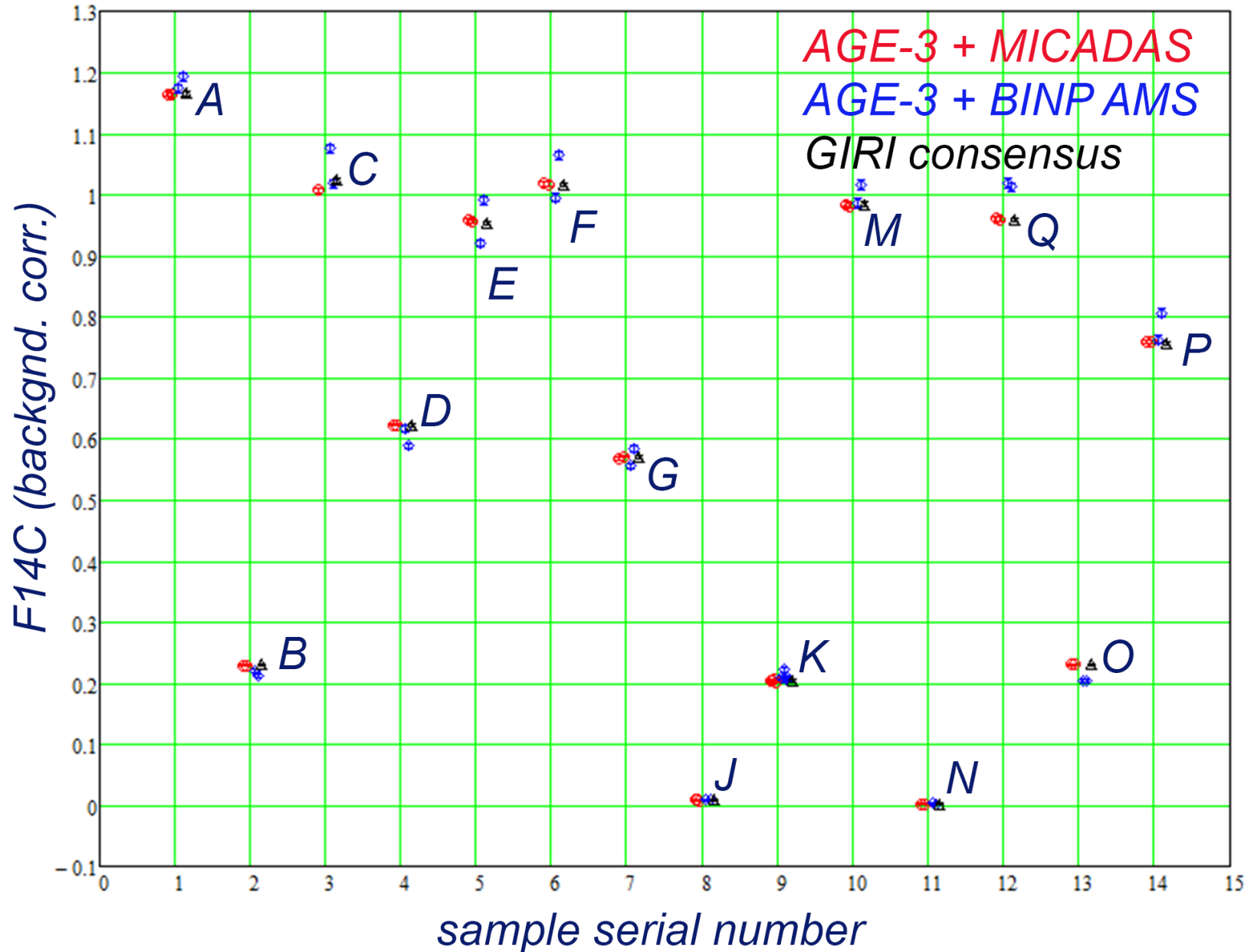
Серия 1

№	Sample	Описание	$\delta^{13}C \pm 1\sigma$	F14C (backgnd. corr.) $\pm 1\sigma$ error		
				AGE-3 + MICADAS	AGE-3 + BINP AMS	GIRI consensus
9	K	Китовая кость	-14.8 ± 0.1	0.203 ± 0.001	0.209 ± 0.004	0.2033 ± 0.0020
				0.203 ± 0.001	0.222 ± 0.004	
				0.205 ± 0.001	0.205 ± 0.004	
				0.202 ± 0.001	0.208 ± 0.004	
10	M	Целлюлоза (хим. обр. не нужна)	-25.5 ± 0.1	0.983 ± 0.004	0.986 ± 0.008	0.9838 ± 0.0034
				0.981 ± 0.004	1.016 ± 0.008	
11	N	Древесина агатиса новозеландского	-22.1 ± 0.1	0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.0007	0.0018 ± 0.0009
				0.002 ± 0.001	0.0009 ± 0.00006	
12	Q	Древесина, отдельное годовичное кольцо	-25.4 ± 0.1	0.960 ± 0.004	1.019 ± 0.008	0.959 ± 0.0031
				0.959 ± 0.004	1.012 ± 0.007	

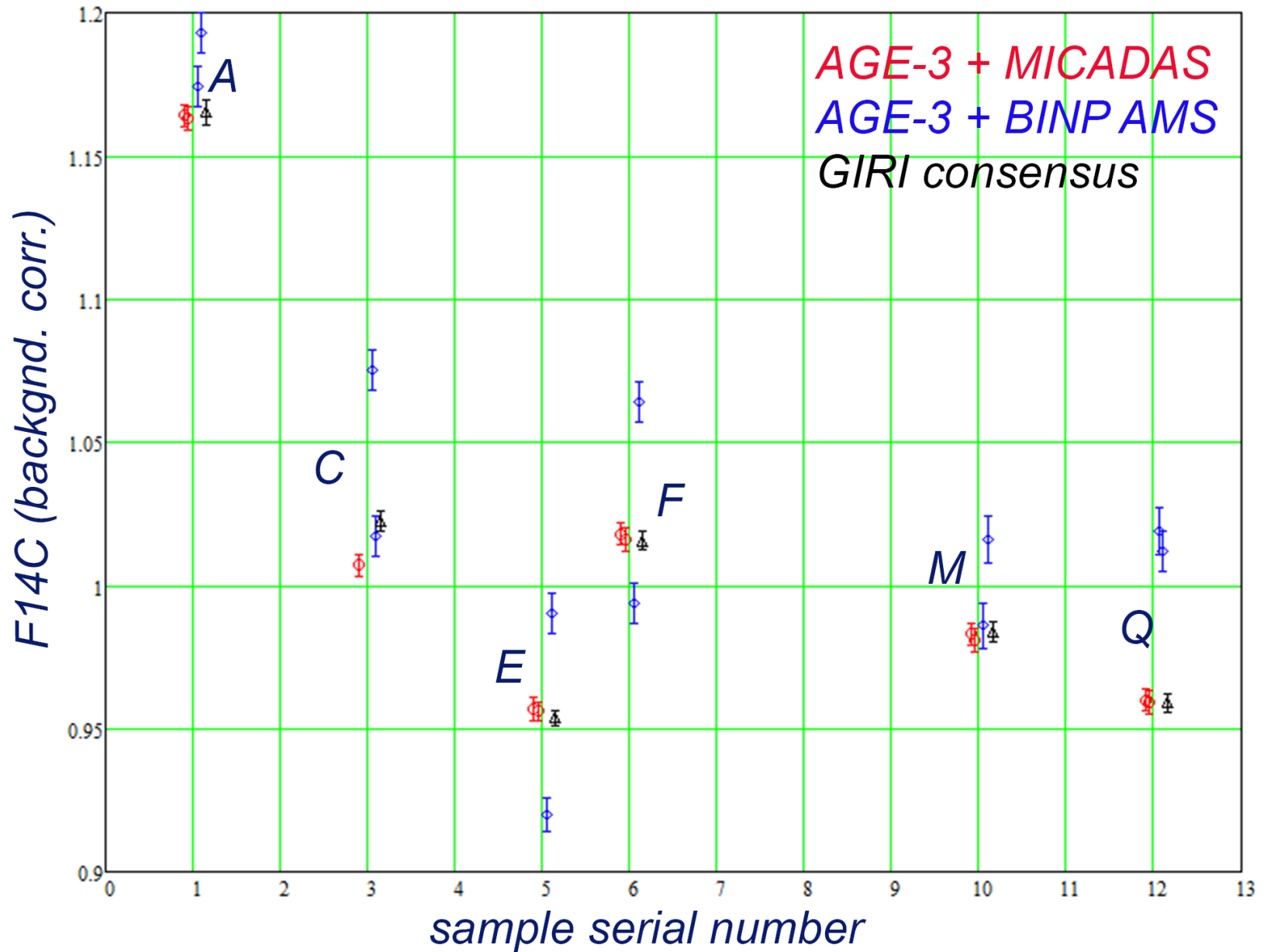
Серия 2

13	O	Гуминовая кислота (хим. обр. не нужна)	-29.9 ± 0.1	0.230 ± 0.001	0.204 ± 0.003	0.22967 ± 0.0016
				0.231 ± 0.001	0.203 ± 0.003	
14	P	Древесина (Дуб)	-24.4 ± 0.1	0.758 ± 0.003	0.762 ± 0.007	0.7569 ± 0.0029
				0.758 ± 0.003	0.806 ± 0.007	

Результаты GIRI УНУ УМС ИЯФ и MICADAS



Результаты GIRI 2019 УНУ УМС ИЯФ и MICADAS



Заключение

- В лаборатории AMS Golden Valley, рутинно проводится полный цикл радиоуглеродного датирования образцов пользователей на двух установках УМС ИЯФ и Micadas.
- В 2022 году лаборатория AMS Golden Valley приняла участие в Glasgow International Radiocarbon Inter-comparison (GIRI). Результаты измерений полученных образцов совпали на УМС ИЯФ и Micadas.
- В лаборатории проводятся интенсивные работы по повышению производительности и стабильности измерения ^{14}C .

Спасибо за внимание